

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 novembre 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/71501 A1

N

(51) Classification internationale des brevets:
C07C 239/20, C07F 9/40, C07D 251/32, C08F 4/00

Talence (FR). VUILLEMIN, Bruno [FR/FR]; Résidence
Louisiane, Appartement 7, 2, rue Saint-Exupéry, F-64140
Billère (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01287

(74) Mandataire: POISSON, Pierre; Atofina, DCRD/DPI,
Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense
Cedex (FR).

(42) Date de dépôt international: 12 mai 2000 (12.05.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/06329

19 mai 1999 (19.05.1999) FR

(81) États désignés (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): GUERRET,
Olivier [FR/FR]; 26, allée des Chênes, F-69280 Marcy
l'Etoile (FR). COUTURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26,
rue du Lieutenant-Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR).
LUTZ, Jean-François [FR/FR]; 9, rue Sainte-Croix,
F-34000 Montpellier (FR). LE MERCIER, Christophe
[FR/FR]; 8, rue de la Chartreuse, F-13004 Marseille (FR).
ROBIN, Sophie [FR/FR]; Résidence Saint-Michel, Ap-
partement 324 - Bâtiment D, 215, rue F. Cevene, F-33400

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYALCOXYAMINES OBTAINED FROM β -SUBSTITUTED NITROXIDES

(54) Titre: POLYALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDES β -SUBSTITUÉS

(57) Abstract: The invention relates to polyalcoxyamines obtained from β -substituted nitroxides of formula (1) wherein A represents a di- or polyvalent structure, R_1 represents a mole weight of more than 15 and is a monovalent radical, and $n \geq 2$. The inventive compounds can be used as initiators for (co)polymerizations of at least one radically polymerizable monomer.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet des polyalcoxyamines issues de nitroxydes β -substitués répondant à la formule (1) dans laquelle: A représente une structure di- ou polyvalente, R_1 représente une masse molaire supérieure à 15 et est un radical monovalent, et $n \geq 2$. Ces composés peuvent être utilisés comme amorceurs des (co)polymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire.



WO 00/71501 A1

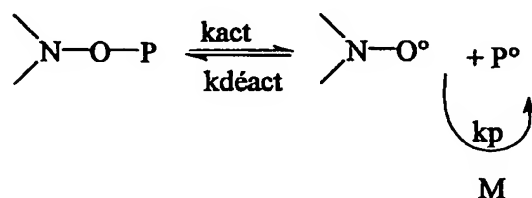
POLYALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDES β -SUBSTITUES

La présente invention a pour objet des polyalcoxyamines obtenues
5 à partir de nitroxydes β -substitués, utilisables notamment comme
amorceurs des polymérisations radicalaires.

Les développements récents de la polymérisation radicalaire contrôlée ont mis en évidence l'intérêt de polyalcoxyamines telles que décrites dans *Accounts of Chemical Research*, 1997, 30, pages 373-382.

10 Ces polyalcoxyamines, sous l'effet de la chaleur, en présence d'une oléfine polymérisable par voie radicalaire, amorcent la polymérisation tout en permettant de la contrôler.

Le mécanisme de ce contrôle peut être schématisé comme ci-après :



avec M représentant une oléfine polymérisable et P la chaîne polymérique en croissance.

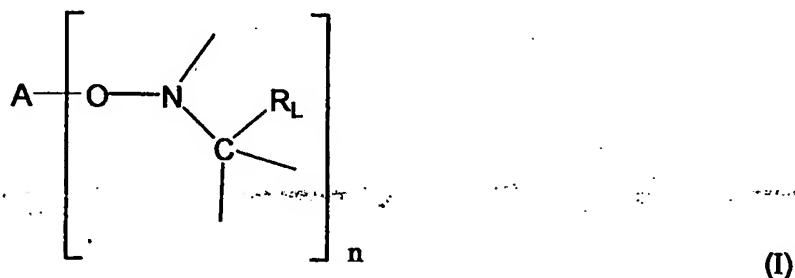
La clé du contrôle est liée aux constantes $k_{\text{déact}}$, k_{act} et k_p (T. Fukuda et A. Goto, *Macromolécules* 1999, 32, pages 618 à 623). Si le rapport $k_{\text{déact}} / k_{\text{act}}$ est trop élevé, la polymérisation est bloquée, tandis que lorsque le rapport $k_p / k_{\text{déact}}$ est trop important, ou lorsque le rapport $k_{\text{déact}} / k_{\text{act}}$ est trop faible, la polymérisation n'est pas contrôlée.

Il a été constaté (P. Tordo et al., Polym. Prep. 1997, 38, pages
25 729 et 730 ; et C.J. Hawker et al., Polym. mater. Sci. Eng., 1999, 80,
pages 90 et 91) que des alcoxyamines β -substituées permettent
d'amorcer et de contrôler efficacement la polymérisation de plusieurs
types de monomères, alors que les alcoxyamines dérivées de TEMPO
[telles que le (2',2',6',6'-tétraméthyl-1'-pipéridinyloxy)méthyl benzène

mentionnées dans Macromolecules 1996, 29, pages 5245-5254] ne contrôlent que les polymérisations des dérivés styréniques.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'à partir de polyalcoxyamines de formule générale (I) :

5

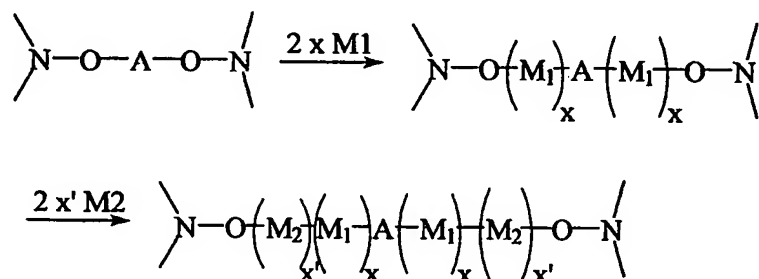


dans laquelle $n \geq 2$,

A représente un cœur polyfonctionnel et R_L un radical présentant
10 une masse molaire supérieure à 15, A et R_L seront plus amplement définis plus loin, elle pouvait synthétiser des polymères et des copolymères aux architectures bien définies.

A partir d'une dialcoxyamine, de formule (I) dans laquelle $n=2$, il est possible de synthétiser des copolymères tribloc, chaque bloc étant
15 issu de monomères aussi différents que les acrylates d'alkyle et/ou les dérivés styréniques, avec un excellent contrôle de la polymérisation et de la polydispersité et avec des temps de réaction de polymérisation très courts.

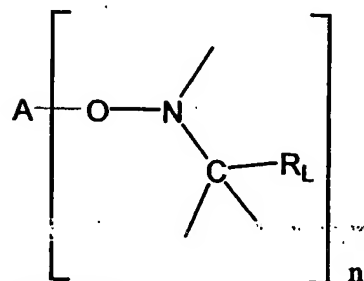
Ainsi, par exemple, il est possible de polymériser successivement
20 2 monomères M1 et M2 :



A titre d'exemple, M1 = acrylate d'alkyle et M2 = styrène.

A partir d'une trialkoxyamine, on obtiendra des polymères dits en étoile.

L'invention a donc pour objet des polyalkoxyamines de formule



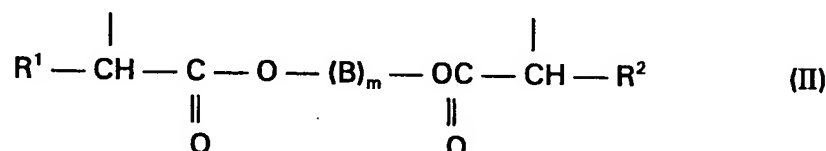
générale (I) :

5

dans laquelle : $n \geq 2$,

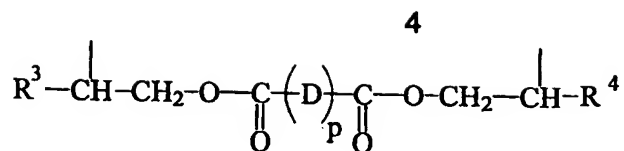
- A représente une structure di- ou polyvalente qui peut être choisie parmi les structures ci-après données à titre non limitatif :

10



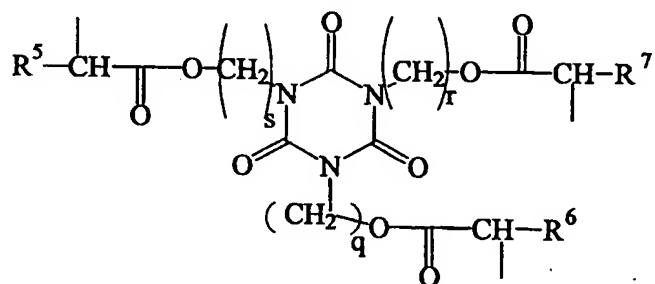
15

dans laquelle R^1 et R^2 ; identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, des radicaux phényle ou thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, un radical comportant une ou plusieurs insaturations ; B représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; m est un nombre entier allant de 1 à 10 ;



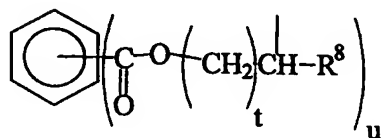
(III)

dans laquelle \bar{R}^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent des radicaux
 aryle, pyridyle, furyle, thiényle éventuellement substitués par un atome
 5 d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou
 ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien
 encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; D
 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant un nombre
 d'atomes de carbone allant de 1 à 6, un radical phénylène, un radical
 10 cycloalkylène ; p allant de 0 à 10 ;



(IV)

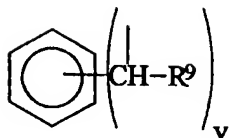
15 - dans laquelle R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que R^1 et R^2 de la formule (II), q, r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5 ;



(V)

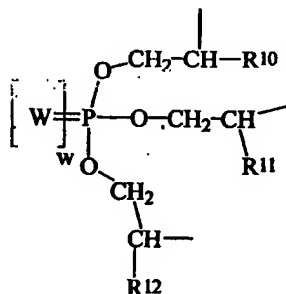
dans laquelle R^8 a la même signification que R^3 et R^4 de la formule (III), t est un nombre entier allant de 1 à 4, u est ≥ 2 et ≤ 6 ;

5



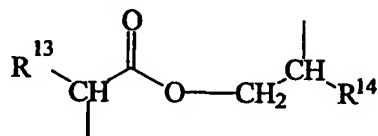
(VI)

dans laquelle R^9 a la même signification que le radical R^8 de la formule (V)
 5 et v est ≥ 2 et ≤ 6 ;



(VII)

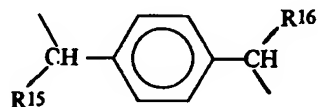
dans laquelle R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent un
 radical phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène tel
 10 que Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un
 nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ; W représente un atome
 d'oxygène, de soufre, de sélénium, w est égal à zéro ou 1 ;



(VIII)

15

dans laquelle R^{13} a la même signification que R^1 de la formule (II), R^{14} a la
 même signification que R^3 ou R^4 de la formule (III) ;

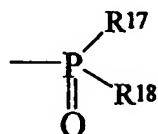


(IX)

20 dans laquelle R^{15} et R^{16} identiques ou différents représentent un atome
 d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre

d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un hétéro atome,

- R_L présente une masse molaire supérieure à 15 ; le radical R_L , monovalent est dit en position β par rapport à l'atome d'azote, les 5 valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aralkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être également reliés entre 10 eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle ; de préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (I) sont liées à des radicaux monovalents ; de préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30, le radical R_L peut par exemple avoir une masse molaire 15 comprise entre 40 et 450, à titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :



(X)

- 20 dans laquelle R^{17} et R^{18} , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle et peuvent comprendre de 1 à 20 atomes de carbone ; R^{17} et/ou R^{18} peuvent également être un atome 25 d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode ; le radical R_L peut également comprendre au moins un cycle aromatique tel que le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Selon la présente invention, les radicaux monovalents liés à l'atome de carbone porteur du radical R_L , identiques ou différents, peuvent être un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atome de carbone allant de 1 à 12, un radical
5 phényle, un radical aralkyle comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone. A titre d'illustration de tels radicaux monovalents, on citera les radicaux éthyle, butyle, tertibutyle, isopropyle.

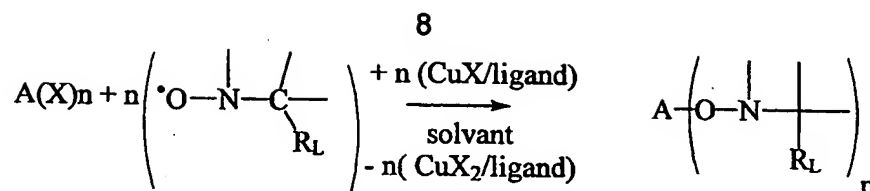
Selon la présente invention, on préfère tout particulièrement les alcoxyamines de formule (I) dans lesquelles $n=2$ et dans lesquelles au
10 moins une des valences restantes de l'atome de carbone portant R_L est liée à un atome d'hydrogène.

Les deux valences restantes de l'atome de carbone peuvent également être liées à un radical divalent de façon à former un cycle incluant l'atome de carbone portant le radical R_L , ledit cycle pouvant avoir
15 un nombre de carbone allant de 3 à 10 et pouvant contenir un hétéroatome tel que N, O, S.

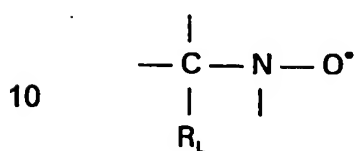
La valence restante à l'atome d'azote peut être également liée à un groupement $-C(CH_3)_2Z$ avec $Z = -COOalkyle$, $-COOH$, $-CH_3$, $-CN$, $-CH_2OH$, $-CH_2OSi(CH_3)_3$.

20 Les polyalcoxyamines de formule (I) peuvent être préparées selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde. Le couplage peut être réalisé à partir d'un dérivé halogéné $A(X)_n$ en présence d'un système organométallique comme $CuX/ligand$ ($X = Cl$ ou Br) selon
25 une réaction de type ATRA (Atom Transfer Radical Addition) tel que décrit par D. Greszta et coll. dans Macromolecules 1996, 29, 7661-7670.

Cette méthode consiste à transférer un atome ou un groupe d'atomes sur une autre molécule en présence d'un système
30 organométallique $CuX/ligand$ en milieu solvant selon le schéma :



Un mode opératoire généralement utilisé consiste à mettre en solution le système organométallique tel que CuBr/ligand dans un solvant
 5 organique de préférence aromatique tel que le benzène ou le toluène, puis à introduire dans la solution le composé A(X)_n et le nitroxyde β-substitué



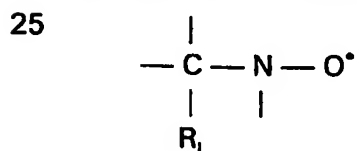
10

A titre d'exemple de ligands utilisés, on citera la bipyridine, la 4'-di(5nonyl)2,2'-bipyridine, la tris(2-pyridylméthyl)amine (TPA).

15 Le mélange réactionnel est agité ensuite à une température comprise entre 20°C et 90°C pendant une durée qui peut atteindre 48 heures, voire plus.

Ensuite, le précipité est filtré, rincé avec un solvant tel que l'éther puis le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5 % en poids de
 20 CuSO₄ puis enfin avec de l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium, puis les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Selon un autre mode opératoire particulièrement avantageux, on mélange sous agitation dans un solvant organique, un sel métallique MX tel que CuX, un ligand, le composé A(X)_n et le nitroxyde β-substitué :



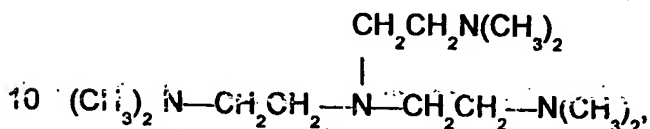
25

30 selon un rapport molaire nitroxyde β-substitué / A(X)_n allant de n à 2n , on maintient le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20°C et 90°C jusqu'à disparition du nitroxyde β-

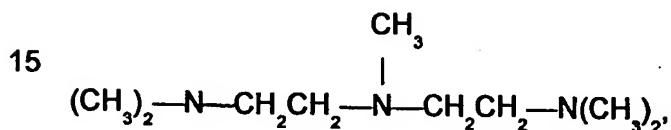
substitué, on récupère la phase organique qui est lavée avec de l'eau puis on isole la polyalcoxyamine (I) par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

A titre d'exemple de ligands utilisables selon ce mode opératoire, on citera :

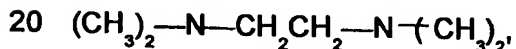
- la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine :



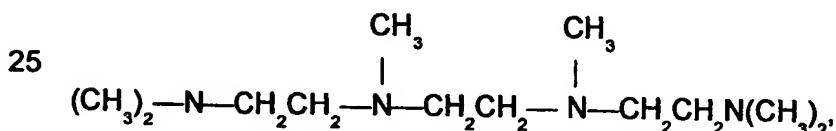
- la N, N, N', N', N'' — pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) :



- la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine :



- la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexaméthyltriéthylène-tétramine (HMTETA) :



les polyamines cycliques telles que :

- le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane,
- 30 - le 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane,
- le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane.

On utilisera de préférence la PMDETA.

Le degré d'oxydation de l'espèce active du métal M du sel métallique est égal à 1 (M^I).

Cette espèce active peut être ajoutée telle quelle au milieu réactionnel de préférence sous forme d'un halogénure métallique tel que CuBr.

L'espèce active peut être également être générée in situ selon la
5 réaction REDOX :



à partir d'un sel métallique $M^{II}X$ tel que $CuBr_2$ dans lequel le métal M est
10 au degré d'oxydation 2 (M^{II}) et du même métal au degré d'oxydation zéro (M^0).

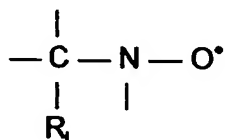
On peut également introduire dans le milieu réactionnel un sel métallique MX dans lequel le métal M est au degré d'oxydation 1 (M^I) et le même métal M au degré d'oxydation zéro (M^0).

15 Selon ce mode opératoire, le ligand est utilisé selon un rapport molaire ligand / M^I allant de 1 à 5 et, de préférence, allant de 1 à 2.

Le rapport molaire nitroxyde β -substitué/ $A(X)_n$ va de n à $1,4n$ et, de préférence est voisin de 1.

A titre d'illustration de nitroxydes β -substitués

20



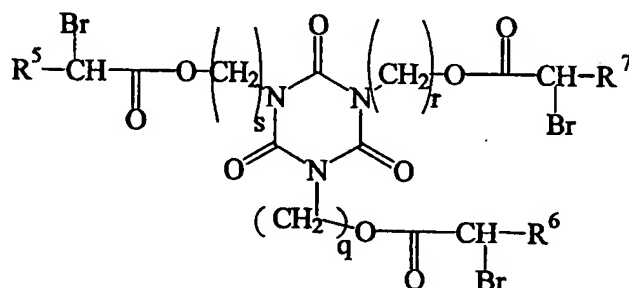
25 utilisables selon la présente invention, on citera :

- le N-tertiobutyl-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde,
- le N-(2-hydroxyméthylpropyl)-1-phényl-2-méthylpropylnitroxyde),
- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propylnitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl-propylnitroxyde,
- 30 - le N-tertiobutyl-1-di(2,2,2-trifluoroéthyl)phosphono-2,2-diméthylpropyl-nitroxyde,
- le N-tertiobutyl[(1-diéthylphosphono)-2-méthylpropyl]nitroxyde,
- le N-(1-méthyléthyl)-1-cyclohexyl-1-(diéthyl-phosphono)nitroxyde,

- le N-(1-phénylbenzyl)-[(1-diéthylphosphono)-1-méthyléthyl]nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropylnitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthylphosphono-1-méthyléthylnitroxyde,
- le N-(1-phényl2-méthylpropyl)-1-diéthylphosphonométhyléthylnitroxyde.

5 La plupart des composés intermédiaires $A(X)_n$ dans lesquels X représente un atome de chlore ou un atome de brome et qui sont susceptibles de générer des radicaux libres sont des produits qui sont, soit disponibles dans le commerce, soit obtenus selon des méthodes décrites dans la littérature.

10 Les composés tels que ceux représentés par la formule (IVi) :



(IVi)

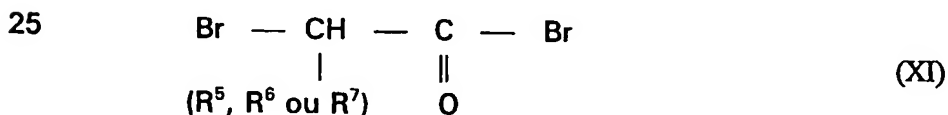
sont des composés nouveaux et, comme tels, font partie de la présente

15 invention.

Dans cette formule, R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone

20 allant de 3 à 12, q, r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5.

Les composés de formule (IVi) selon la présente invention ont été préparés selon une méthode qui consiste à introduire un bromure d'acide de formule (XI) :



sur un acide 1,3,5-tris(α -hydroxyalkyl)cyanurique selon un rapport molaire bromure d'acide/dérivé de l'acide cyanurique sensiblement égal à 3, à chauffer le milieu réactionnel à une température comprise entre
5 50°C et 100°C que l'on maintient environ pendant 12 heures. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est repris par un solvant halogéné tel que CH_2Cl_2 et on lave à l'eau jusqu'à neutralité.

On sèche sur MgSO_4 et on élimine le solvant sous pression
10 réduite.

Les composés obtenus sont identifiés par spectrométrie de masse et par RMN du ^1H et du ^{13}C .

Les polyalcoxyamines de formule (I) selon la présente invention peuvent être utilisées pour la polymérisation et la copolymérisation de
15 tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire. La polymérisation ou la copolymérisation est réalisée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés. Ainsi, la polymérisation ou la copolymérisation peut être réalisée en masse, en
20 solution, en émulsion, en suspension, à des températures allant de 50°C à 250°C et, de préférence, allant de 70°C à 150°C. A titre d'exemple non limitatif de monomères utilisables selon la présente invention, on citera les monomères vinylaromatiques tels que le styrène, les styrènes substitués, les diènes, les monomères acryliques tels que les acrylates et
25 méthacrylates d'alkyle ou d'aryle, éventuellement fluorés comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, les acrylamides tels que le N,N-diméthylacrylamide. Le monomère peut également être le chlorure de vinyle, le difluorure de vinylidène ou l'acrylonitrile.

30 Eventuellement, on peut ajouter au milieu de polymérisation un nitroxyde - correspondant éventuellement à la polyalcoxyamine (I)

utilisée – dans un rapport molaire nitroxyde/polyalcoxyamine (I) allant de 0,01n % à 20n % et de préférence allant de n % à 10n %.

Les polyalcoxyamines (I) selon la présente invention peuvent également être utilisés pour la synthèse de copolymères bloc dits
 5 séquencés selon un protocole opératoire qui consiste à effectuer dans une première étape la polymérisation en masse, en solution, en suspension ou en émulsion d'un monomère M1 ou d'un mélange de monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire en présence d'une polyalcoxyamine (I) à
 10 une température allant de 50°C à 250°C et, de préférence, allant de 70°C à 150°C, puis, dans une seconde étape à laisser la température redescendre, et à évaporer éventuellement le ou les monomère(s) résiduel(s) puis dans une troisième étape à introduire dans le milieu réactionnel précédemment obtenu, le monomère M2 ou un nouveau
 15 mélange de monomères puis à reprendre la polymérisation par simple élévation de la température.

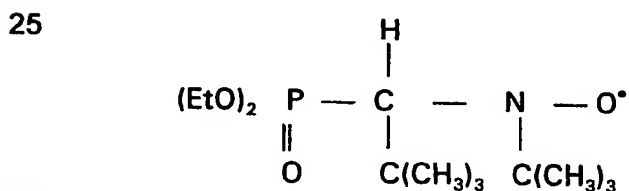
A titre d'exemple, on peut préparer de cette façon des copolymères bloc dits séquencés tels que polystyrène – polyacrylate de butyle – polystyrène (PS-ABU-PS).

20 Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

REMARQUES GENERALES :

Les composés obtenus dans les exemples de synthèse sont identifiés par microanalyse CHN et par RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{31}P .

Le nitroxy β -substitué utilisé a pour formule :

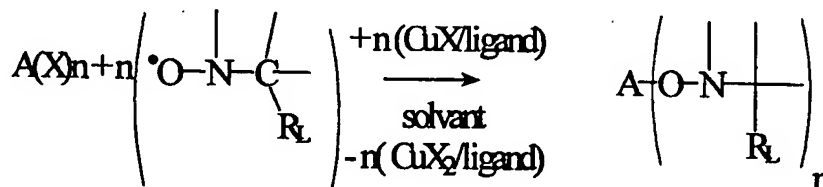


et sera désignée par DEPN.

Il a été obtenu par oxydation du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthyléthylamino)propylphosphonate de diéthyle au moyen de l'acide

métachloroperbenzoïque selon un protocole décrit dans la demande internationale WO 96/24620.

La réaction générale utilisée dans les exemples 1 à 9 est la suivante :



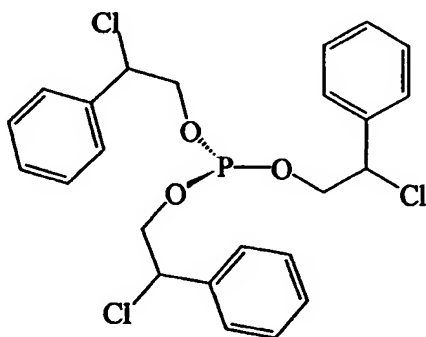
Les ligands polyazotés utilisés sont :

- la N,N,N',N',N"-pentaméthyl-diéthylène-triamine désignée ci-après par PMDETA,

- la tris(2-pyridylméthyl)amine désignée ci-après par TPA,

- la bipyridine désignée ci-après par BIPY.

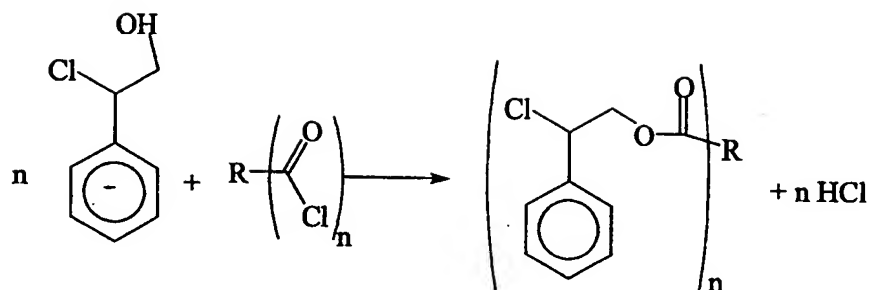
A-(X)_n désigne un coeur polyfonctionnel comportant n fonctions halogénées. Nous avons utilisé des esters polybromés ou polychlorés sauf dans l'exemple 7 où l'on a utilisé le phosphite chloré suivant :



et dans l'exemple 8 où l'on a utilisé le paradi(bromo1-éthyl)benzène obtenu selon une méthode classique par réaction du diéthylbenzène avec deux équivalents de N-bromosuccinimide.

Pour obtenir des esters chlorés des exemples 3, 4 et 9, nous avons utilisé la réaction classique suivante :

15



en reproduisant directement des modes opératoires connus de l'homme du métier.

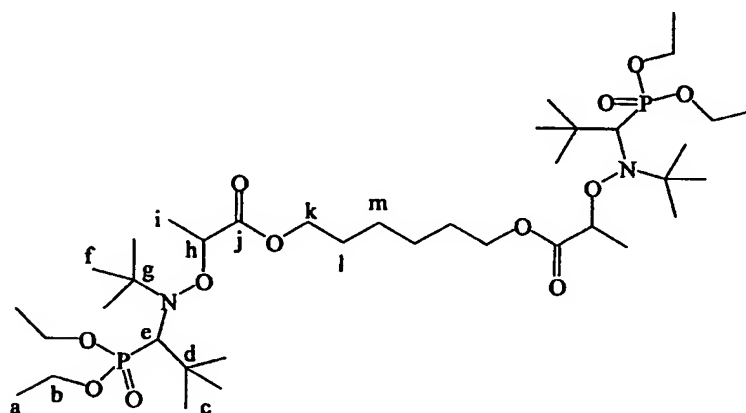
5 Les esters bromés des exemples 1 et 2 sont obtenus conformément à l'exemple 251 de la demande internationale WO 98/40415.

Le triestertribromé utilisé dans l'exemple 5 est obtenu par réaction de l'acide 1,3,5-tris(2-hydroxyéthyl)cyanurique avec le bromure de 2-
10 bromopropionyle et est décrit dans l'exemple 5.

Les alcoxyamines A1, A2 sont celles présentant des enchaînements de type acrylate-DEPN. Celles désignées par un nom de type S1, S2, S3, S4 présentent des enchaînements de type phényléthyl-DEPN.

15 EXEMPLE 1

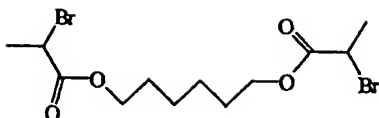
SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE A1:



A1

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère
20 d'argon. Le 1,6-hexanediol di(2-bromopropionate) de formule :

16



et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

- 5 Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 1,02 g de CuBr, 2,23 g de BIPY et 0,45 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 1,39 g de 1,6-hexanedioldi(2-bromopropionate) et 3 g de DEPN 70% dissous dans 30 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 3,5 jours à température ambiante.
- 10 La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec une solution aqueuse à 5% de sulfate de cuivre, puis à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé (masse brute = 2,93 g).
- 15 Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant éther/heptane 4/1, puis éther/méthanol 1/1. Sur 0,96 g engagé, on récupère 0,73 g d'huile incolore.
- Le rendement global en produit isolé est de 75%.
- Analyse élémentaire : ($C_{38}H_{78}N_2O_{12}P_2$) : calculé : C 55,9 % ; H 9,6 % ; N 3,4 % ; trouvé : C 55,41 % ; H 9,54 % ; N 3,58 %.
- 20 RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P : le produit présente quatre atomes de carbone asymétriques et un centre de symétrie. Les signaux RMN sont complexes et font apparaître deux familles d'isomères distincts dans des proportions relatives 50/50. Les déplacements chimiques 1H , ^{13}C et ^{31}P (solvant = $CDCl_3$) sont donnés dans le tableau 1. Les différents atomes
- 25 sont repérés par un indice indiqué sur la formule A1 développée ci-dessus. Lorsque les signaux sont distincts, les deux familles d'isomères sont séparés par un " ; ".

POSITION	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^{31}P
a	1,3 (large, 12H)	16,5 ; 16,9	
b	3,7-4,4 (large, 8H)	64,9-59,7 ; 65,0-59,9	
c'	- 1,11-1,12 (18H)	30,2; 29,78	
d		36,0 ; 35,67	
e	3,39 ; 3,31 ($J^2_{\text{PH}}=32$ Hz)	68,8 ; 70,1 (d, $J^2_{\text{PC}}=140$ Hz)	
f	1,17-1,2 (large, 18H)	28,3	
g		62,0 ; 62,2	
h	4,59 (m, $J^3_{\text{HH}}=3$ Hz, 2H)	83,3 ; 77,6	
i	1,49 ; 1,50 (d, $J^3_{\text{HH}}=3$ Hz, 6H)	19,7 ; 18,3	
j		172,5 ; 174,9	
k	3,7-4,7 (large, 4H)	62,7 ; 62,6	
l	1,67 (4H)	26,0	
m	1,41 (4H)	28,8	
Atome de P	-	-	21,59-21,61, 21,14-21,16

TABLEAU 1

EXEMPLE 2

- 5 ACCES A LA DIALCOXYAMINE A1 AVEC COMME LIGAND AMINE LA PMDETA A LA PLACE DE LA BIPY.

Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1. Les ratios de réactifs utilisés sont : DEPN/diester-dibromé = 2, CuBr/diester-dibromé = 2, PMDETA/CuBr = 2, Cu(O)/CuBr = 1.

- 10 Le ligand PMDETA permet de réduire le temps de réaction à 3 h.

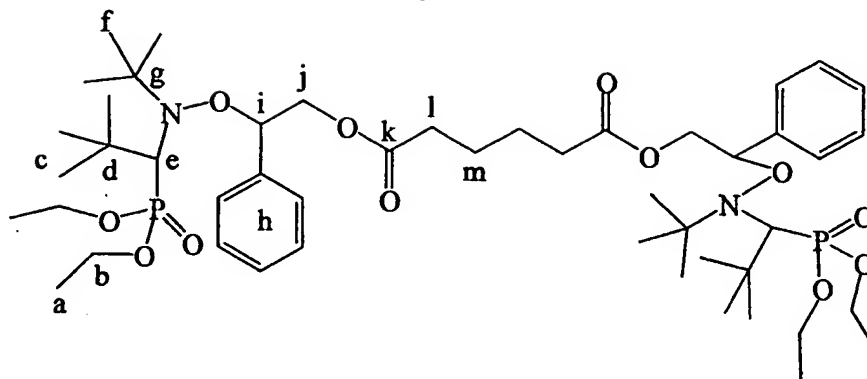
La purification s'effectue par lavages à l'eau du mélange réactionnel après filtration (jusqu'à obtention d'une phase aqueuse incolore). Le produit se présente sous la forme d'une huile incolore.

Le rendement en poids est quantitatif.

- 15 **EXEMPLE 3**

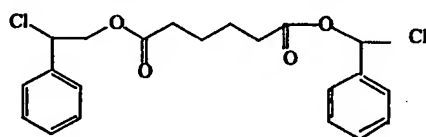
SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE S1 :

18



S1

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. L'adipate de bis β -chlorophénétyle de formule :



5

et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 3,25 g de CuBr,
 10 7,8 g de PMDETA et 1,29 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 5 g d'adipate de bis β -chlorophénétyle (11,4 mmol) et 7,5 g de DEPN 90% dissous dans 50 ml de toluène. On laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction,
 15 le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère la dialcoxyamine S1 attendue sous la forme d'une huile incolore (mélange de diastéréoisomères). Rendement quantitatif.

20 Analyse élémentaire : $C_{48}H_{82}N_2O_{12}P_2$: calculé : C 61,3 % ; H 8,8 % ; N 3,0 % ; trouvé : C 61,41 % ; H 8,62 % ; N 2,95 %.

RMN 1H , ^{13}C , ^{31}P : les spectres montrent qu'en RMN il existe deux familles d'isomères distincts dans une proportion relative 63/37. Le

tableau 2 résume les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène de carbone et de phosphore indicés comme sur la formule développée S1. Les déplacements correspondant à la famille d'isomère la plus importante sont soulignés quand ils se distinguent des autres.

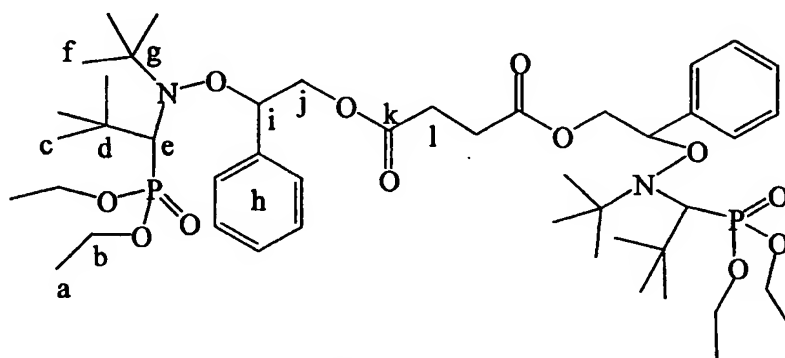
5

Position	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^{31}P
a	1,2 (Large)	<u>16,1-16,3</u> ; 16,2-16,7	
b	3,7 à 4,5 (m, 8H)	<u>58,8-59,1</u> ; 61,5	
c	1,2 (Large)	<u>30,7</u> ; 30,0	
d	/	<u>35,3</u> ; 35,7	
e	<u>3,35</u> ; 3,40(2H ; J _{2HP} = 25Hz)	<u>69,7</u> ; 69,3 (J ¹ CP = 139Hz)	
f	1,2 (Large)	27,9	
g	/	67,8	
h	7,2 (10H, H arom.)	128,6-138,9	
i	<u>5,29</u> ; 5,03	<u>79,7</u> ; 86,7	
j	4,45-4,90	<u>64,6</u> ; 65,8	
k	/	171,2	
l	1,85-2,25	<u>33,5</u> ; 33,6	
m	1,85-2,25	<u>23,9</u> ; 23,8	
Atome de P	/	/	<u>24,2</u> ; 25,3

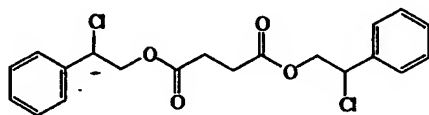
TABLEAU 2

EXEMPLE 4**SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE S2:**

10

**S2**

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le succinate de bis β -chlorophénylène de formule :



5 et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 5,25 g de CuBr , 7,8 g de PMDETA et 1,29 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 4,66 g de succinate de bis β -chlorophénylène (11,4 mmol) et 7,5 g de DEPN 90% dissous dans 50 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère le produit
10 attendu sous la forme d'une huile incolore (mélange de diastéréoisomères). Rendement quantitatif.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2$: calculé : C 60,5%; H 8,6%; N 3,1% trouvé : C 60,45%; H 8,58%; N 3,2%

RMN :

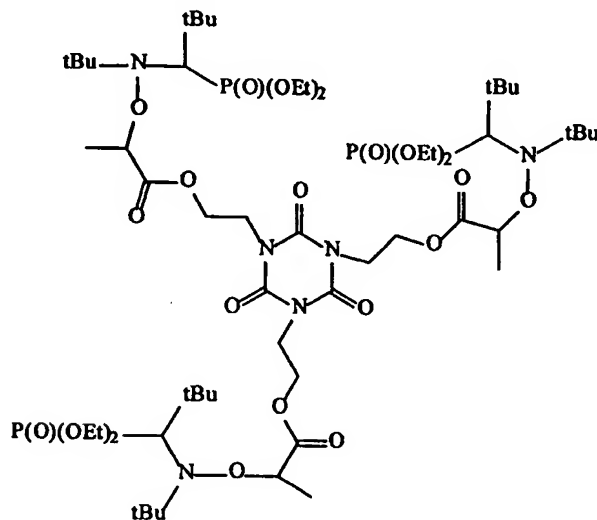
20 Les spectres montrent qu'en RMN il existe deux familles d'isomères distincts dans une proportion relative 60/40. Le tableau 3 résume les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène de carbone et de phosphore indicés comme sur la formule développée. Les déplacements correspondant à la famille d'isomères la plus importante
25 sont soulignés quand ils se distinguent des autres.

POSITION	RMN ^1H	RMN ^{13}C	RMN ^{31}P
a	1,2 (Large)	<u>16,1-16,3</u> ; 16,2-16,7	
b	3,7 à 4,4 (m, 8H)	<u>58,8-61,6</u> ; 59,1-61,5	
c	1,2 (Large)	<u>30,7</u> ; 30,0	
d	/	<u>35,2</u> ; 35,6	
e	<u>3,34</u> ; 3,41(2H ; J2HP = 25Hz)	<u>69,6</u> ; 69,3 (J1CP = 140Hz)	
f	<u>1,21</u> (Large)	<u>27,8</u> ; 28,5	
g	/	<u>61,8</u> ; 61,6	
h	7,2-7,3 (10H, H arom.)	128,5-140,4	
i	<u>5,28</u> ; 5,07 (2H)	<u>79,7</u> ; 86,7	
j	<u>4,77-4,49</u> ; 4,4-4,90 (4H)	<u>64,9</u> ; 66,3	
k	/	171,4	
l	2,10-2,35 (4H)	<u>28,9</u> ; 28,8	
atome de P	/	/	<u>24,2</u> ; 25,3

TABLEAU 3

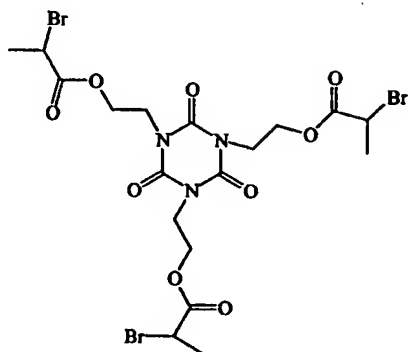
EXEMPLE 5

5 SYNTHÈSE DE LA TRIALCOXYAMINE A2:

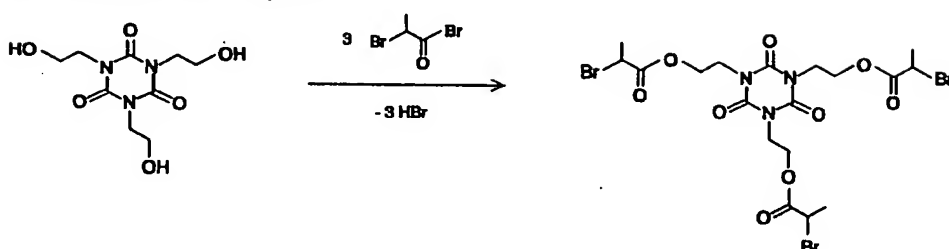


A2

➤ Le triester-tribromé de départ a pour formule



a) Synthèse du triester :



5

Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge 15 g d'acide 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)cyanurique (57 mmol). On coule goutte à goutte 37,1 g de bromure de 2-bromopropionyle (172 mmol), puis on chauffe à 80°C. On laisse réagir une nuit, puis on reprend le mélange réactionnel au dichlorométhane et on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de magnésium et on évapore. On obtient ainsi 35,6 g d'un miel pratiquement incolore (rendement poids=93%). Le produit a été caractérisé par RMN du ^1H et du ^{13}C .

b) synthèse de la trialcoxyamine :

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le DEPN est préalablement dégazé. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

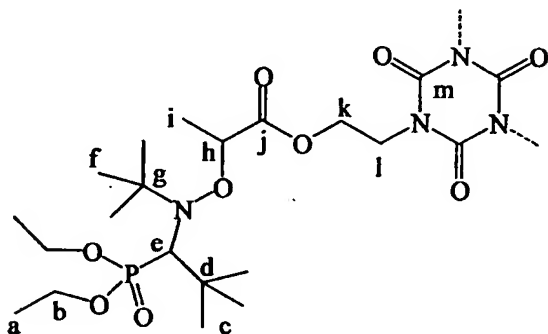
Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 1,03 g de CuBr, 2,09 g de TPA et 0,45 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 1,6 g de triester-tribromé synthétisé en a) et 3,02 g de DEPN 70% dissous dans 10 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 1 h à température ambiante. Le

mélange réactionnel est filtré sur célite, puis le solvant est évaporé. On obtient 3,11 g de produit brut (aspect miel incolore).

Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant éther/éthanol à 1% d'éthanol. Sur 1 g engagé, on
5 récupère 0,86 g de miel incolore.

Le rendement global en produit isolé est de 82%.

Le produit a été caractérisé par spectrométrie de masse et par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Les spectres RMN montrent qu'il existe deux familles distinctes d'isomères dans une proportion relative 50/50. Les
10 déplacements chimiques ^1H et ^{31}P (solvant = CDCl_3) sont donnés dans le tableau 4. Les différents atomes sont repérés par un indice sur la formule développée ci-après. Lorsque les signaux sont distincts, les deux familles d'isomères sont séparés par un " ; "



POSITION	RMN ^1H	RMN ^{31}P
a	1,25 (large, 18H)	
b	3,8-4,4 (large, 12H)	
c	1,09 ; 1,12 (27H)	
d		
e	3,27 ; 3,33 ($J^2_{\text{PH}} = 25 \text{ Hz}$, 3H)	
f	1,17 (27H)	
g		
h	4,58 (m, $J^3_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$, 3H)	
i	1,49 (m, 9H)	
j		
k	3,8-4,4 (large, 6H)	
l	3,8-4,4 (large, 6H)	
Atome de P	-	24,3-24,35-24,4 ; 24,95-25,0-25,05

TABLEAU 4

EXEMPLE 6**5 UTILISATION DE LA PMDETA POUR LA SYNTHÈSE DE LA TRIALCOXYAMINE A2 :**

Les conditions utilisées sont : DEPN/triester-tribromé = 3, CuBr/triester-tribromé = 3, PMDETA / CuBr = 2, Cu(0)/CuBr = 1, solvant = toluène, T = 20°C, t = 7 h.

Le produit est purifié par des lavages à l'eau (5x500 ml)

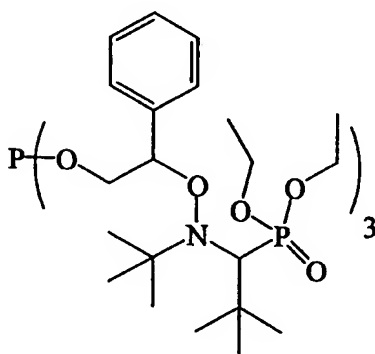
- 10 Le bilan matière est donné dans le tableau 5. Les pourcentages de trialcoxyamine et de mono- et di-alcoxyamines ont été déterminés par RMN ^1H et ^{31}P . La teneur en DEPN résiduel a été déterminée par HPLC. La teneur en solvant résiduel a été déterminée par RMN ^1H

REACTIFS		
triester-tribromé 95%	55,0 g	0,079 mol
DEPN 90%	77,2 g	0,236 mol
CuBr	33,9 g	0,236 mol
PMDETA	81,9 g	0,472 mol
Cu(0)	15,0 g	0,236 mol
Toluène	800 ml	
Produit brut	95,9 g	
Rendement poids	93%	
Composition poids	(%)	
Trialcoxyamine A2	94	
di- + mono-alcoxyamine	3	
Solvant résiduel	3	
DEPN résiduel	<0,1	(conversion≈99,9%)

TABLEAU 5

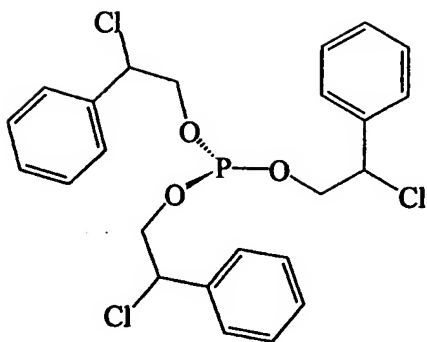
EXEMPLE 7

5

SYNTHESE DE LA TRIALCOXYAMINE S3:**S3**

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le phosphite-trichloré de formule :

26



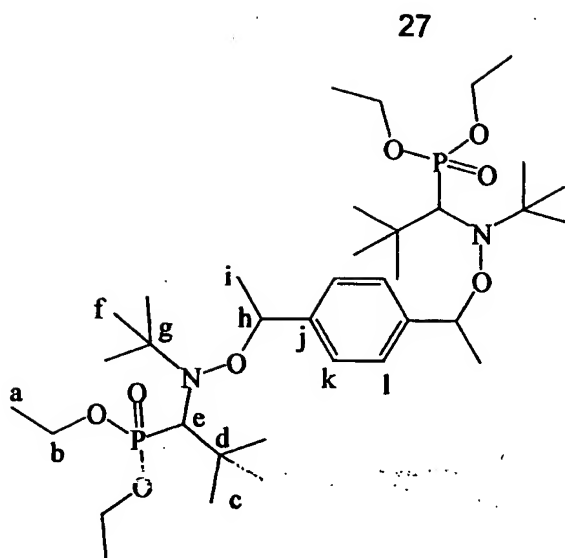
préparé à partir de PCl_3 et de l'oxyde de styrène selon un protocole décrit dans le brevet US 2,876,246 et le DEPN sont préalablement dégazés. Le
5 toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 3,4 g de CuBr , 8,2 g de PMDETA et 1,5 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 3,9 g du phosphite (7,9 mmol) et 7,7 g de DEPN 90% dissous dans 50 ml de toluène. Sous agitation, on
10 laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère le produit attendu sous la forme d'une huile légèrement jaune (mélange de diastéréoisomères). Rendement : 3,1 g soit
15 31 %.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{63}\text{H}_{111}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_4$: calculé : C 59,4%; H 8,8%; N 3,3% trouvé : C 59,01%; H 8,59%; N 3,21%.

EXEMPLE 8

SYNTHESE DE LA DIALCOXYAMINE S4



S4

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Le *para* di(bromo 1-éthyl)benzène et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

- 5 Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 1,02 g de CuBr, 3 ml PMDETA (soit 4 équ.) et 0,5 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 1,03 g de *para* di(bromo 1-éthyl)benzène (3,53 mmol) et 1,77 g de DEPN 88, % dissous dans 20 ml de benzène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 6 h à température
- 10 ambiante. La réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite après addition d'éther. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère une huile que l'on purifie par chromatographie sur colonne de silice (Eluant : pentane/acétate d'éthyl, 6/4). La colonne ne permet pas de
- 15 séparer les différents diastéréoisomères que l'on détecte par RMN du phosphore et spectrométrie de masse. Rendement : 1,9 g soit 78 %.

Analyse élémentaire : $C_{36}H_{70}N_2O_8P_2$; calculé : C 59,98 %; H 9,79 %; N 3,88 % trouvé : C 59,96 %; H 9,87 %; N 3,94 %

- De manière classique la RMN du ^{31}P montre deux familles de pics
- 20 correspondant à deux types de diastéréoisomères.

RMN ^{31}P : première famille δ =: 23,05-23,09-23,21 ; deuxième famille : 24,36-24,4

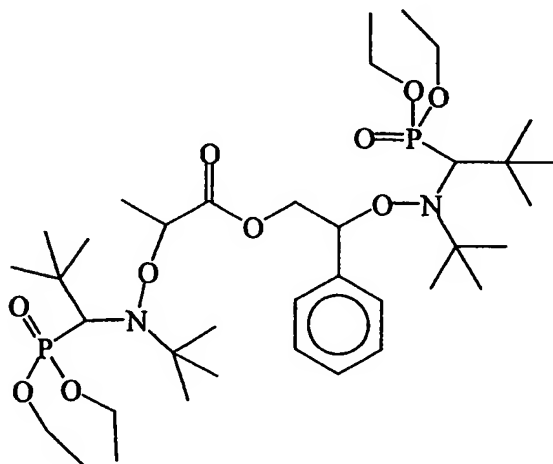
Au bout d'une nuit à 0°C l'un des diastéréoisomères cristallise et peut être récupéré sous la forme de cristaux blancs : P.F. 148°C

L'analyse complète RMN de ce diastéréoisomère a pu être menée, il s'agit du diastéréoisomère ayant un déplacement chimique en RMN du phosphore valant 23,2 ppm. Les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C sont donnés dans le tableau 6.

POSITION	RMN ^1H	RMN ^{13}C
a	0,89 (t, $J_{2\text{HH}} = 7,02\text{ Hz}$, 12 H)	16,4
b	3,2-3,5 ; 3,75-4,10 (large, 8H)	58,9 et 61,7 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ et $6,1$ Hz)
c	1,2-1,3 (large; 36H avec f)	28,3
d		35,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz)
e	3,39 ($J_{2\text{PH}} = 26$ Hz, 2H)	70,1 (d, $J_{\text{PC}} = 139$ Hz)
f	voir c	30,7 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz)
g		61,3
h	5,22 (q, $J_{3\text{HH}} = 6,5$ Hz 2H)	78,2
i	1,51 (d, $J_{3\text{HH}} = 6,5$ Hz 6H)	21,3
j		142,5
k et l	7,44 (s, 4H avec l)	127,4

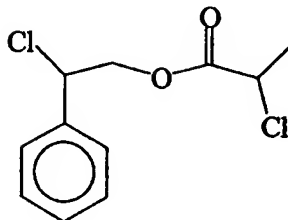
TABLEAU 6

10

EXEMPLE 9**SYNTHÈSE DE LA DIALCOXYAMINE AS1****AS1**

29

La réaction est conduite en tube de Schlenk sous atmosphère



d'argon. L'ester dichloré suivant :

et le DEPN sont préalablement dégazés. Le toluène est distillé sous argon sur sodium-benzophénone.

- 5 Dans le tube de Schlenk de 100 ml, on introduit 2,86 g de CuBr, 6,9 g de PMDETA et 1,2 g de poudre de cuivre. On purge par des séquences vide-argon, puis on ajoute 2,46 g de l'ester dichloré (10 mmol) et 6,44 g de DEPN 90 % dissous dans 40 ml de toluène. Sous agitation, on laisse réagir pendant 12 h à température ambiante. La
- 10 réaction est suivie par CCM (éluant éther/heptane 4/1). En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré sur célite. Le filtrat est lavé avec de l'eau. Le solvant est évaporé et on récupère le produit attendu sous la forme d'une huile légèrement jaune (mélange de diastéréoisomères). Rendement : 6,9 g soit 90 %.

15 Analyse

Analyse élémentaire : $C_{37}H_{70}N_2O_{10}P_2$: calculé : C 58.1 %; H 9.2 %; N 3.7 % trouvé : C 58,15 %; H 9,35 %; N 3,6 %.

EXEMPLES DE POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE,

A L'AIDE DES POLYALCOXYAMINES DE LA PRESENTE INVENTION :

- 20 Les polymérisations ont été effectuées dans les conditions suivantes :

Le styrène ou l'acrylate de butyle sont distillés et stockés sous atmosphère inerte à 5°C.

- 1° Dans un tube de Schlenk préalablement séché sous vide, on
- 25 introduit la polyalcoxyamine et un monomère ou un mélange de monomères. Le mélange est dégazé par bullage d'azote pendant 20 min puis est porté à la température de polymérisation. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue purgée à l'azote.

Analyses :

Les masses moyenne en nombre (M_n) et les indices de polymolécularité (I_p) ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les chromatogrammes ont été enregistrés par un appareil Spectra Physics muni d'une pompe SP8810, d'un réfractomètre différentiel Shodex RE-61RI, de deux colonnes Plgel mixed D (éluant thf, 30°C). Les étalonnages ont été effectués avec des échantillons de polystyrène standards. Les polystyrènes obtenus sont directement analysés par rapport à ces références tandis que les polyacrylate de butyle sont mesurés selon la méthode d'étalonnage universelle.

La conversion a été mesurée à la fois par les spectres CES et Résonance Magnétique Nucléaire ^1H sur un spectromètre Bruker 200 MHz.

Les exemples suivants sont définies par les paramètres suivants :
masse de monomère, masse d'alcoxyamine, Masse molaire théorique visée ($M_n(\text{th})$), température.

Les résultats de chaque expérience sont caractérisés par le temps de réaction, la conversion, le $M_n(\text{ex})$ du polymère et l'indice de polydispersité I_p . Dans certains cas, les courbes indiquant la conversion en fonction du temps et le M_n en fonction de la conversion sont reportées

A) POLYMERISATION EN MASSE DU STYRENE**EXEMPLE 1A****POLYMERISATION AVEC LE COMPOSE A1 :**

Données : masse de dialcoxyamine A1 : 1 g ;

masse de styrène : 48 g

$M_n(\text{Th}) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Les résultats sont reportés dans le tableau 7.

Temps (min)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	Mn(Th) (g/mol)	Mn(ex) (g/mol)	MnTh/Mnex
30	0,4	33	13200	12000	1,1
60	0,6	45	18000	15000	1,2
90	0,82	56	22400	18500	1,21
120	1,12	67	26800	21500	1,25
150	1,43	76	30400	24500	1,24
180	1,6	80	32000	26000	1,23

TABLEAU 7

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,3

- 5 La courbe Mn en fonction de la conversion – figure 1 – indique que la polymérisation avec la dialcoxyamine A1 est bien contrôlée. Dans cette figure 1 :

--O-- --O-- représente MnTh

-X- représente Mn(ex).

10

EXEMPLE 2 A

Polymérisation avec le composé A2 :

Données : masse de trialcoxyamine A2 : 1 g ;

masse de styrène : 45 g

- 15 Mn(Th) = 60000 g/mol ; T = 123°C

Les résultats sont reportés dans le tableau 8.

temps (min)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	Mn Th (g/mol)	Mn(ex) (g/mol)	MnTh/Mnex
30	0,35	30	18000	20000	0,9
60	0,6	45	27000	30000	0,9
90	0,8	55	33000	32500	1,02
120	1,05	65	39000	40000	0,98
150	1,22	70	42000	44000	0,95
180	1,55	79	47400	59000	0,8

TABLEAU 8

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,4. La courbe M_n en fonction de la conversion – figure 2 - indique bien que la polymérisation avec la trialkoxyamine A2 est bien contrôlée. Dans cette figure 2 :

--O-- représente M_nTh

■ représente $M_n(ex)$.

EXEMPLE 3A

10 Polymérisation avec le composé S4 :

Données : masse de dialcoxyamine S4 : 1 g ;

masse de styrène : 55 g

$M_n(Th) = 40000$ g/mol ; $T = 123^\circ C$

Les résultats sont reportés dans le tableau 9.

Temps (min)	$\ln(M^0/M)$	Conversion (%)	$M_n Th$ (g/mol)	$M_n(ex)$ (g/mol)	$M_nTh/ M_n(ex)$
0	0	0	0	0	0
30	0,32	27	10800	10500	1,03
60	0,52	41	16400	14500	1,13
90	0,7	50	20000	18000	1,11
120	0,84	57	22800	23000	0,99
150	1,09	66	26400	24500	1,08
180	1,4	75	30000	25500	1,18
210	1,65	81	32400	28500	1,14

15

TABLEAU 9

L'indice de polydispersité en fin de polymérisation vaut : 1,27. La courbe M_n en fonction de la conversion –figure 3 - indique bien que la polymérisation avec la trialkoxyamine S4 est bien contrôlée. Dans cette figure 3 :

--O-- représente M_nTh ,

■ représente $M_n(ex)$.

20

EXEMPLE 4A

Polymérisation avec le composé S1 :

Données : masse de dialcoxyamine S1 : 1 g ;

masse de styrène : 40 g

5 $Mn(Th) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Résultats : Après 3h, l'échantillon prélevé indique une conversion de 83 % pour un Mn de 29000 g/mol soit $Mn(th)/Mn(ex) = 1,14$. $Ip = 1,21$.

10 **EXEMPLE 5A**

Polymérisation avec le composé S3

Données : masse de trialcoxyamine : 1 g ;

masse de styrène : 46 g

$Mn(Th) = 60000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

15 Résultats : Après 3h, l'échantillon prélevé indique une conversion de 83 % pour un Mn de 50500 g/mol soit $Mn(th)/Mn(ex) = 0,89$. $Ip = 1,36$.

B) POLYMERISATION EN MASSE DE L'ACRYLATE DE BUTYLE (ABU)

EXEMPLE 1B

20 Polymérisation avec le composé S4

Données : masse de dialcoxyamine S4 : 1 g ;

masse d'ABU: 55 g ;

$Mn(Th) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Les résultats sont reportés dans le tableau 10.

Temps (min)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	Mn Th (g/mol)	Mn(ex) (g/mol)	$MnTh/Mn(ex)$
0	0	0	0	0	0
30	0,8	55	22000	16000	1,38
60	1,1	67	26800	20000	1,34
90	2,3	90	36000	28500	1,26

TABLEAU 10

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut :

1,7.

c) AMELIORATION DE LA POLYMERISATION L'ACRYLATE DE BUTYLE (ABU) PAR L'AJOUT D'UN COMONOMERE DANS LA MASSE

5 INITIALE

Dans les exemples suivants pour obtenir un meilleur contrôle de la polymérisation de l'acrylate de butyle nous avons ajouté 5% de styrène à l'acrylate et nous avons débuté la polymérisation de ce mélange.

10

EXEMPLE 1C

Polymérisation avec le composé A1 :

Données : masse de dialcoxyamine A1 : 1g ;

masse de mélange acrylate de butyle/styrène (95/5) : 48 g

15

$M_n(Th) = 40000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Les résultats sont reportés dans le tableau 11.

Temps (mn)	$\ln(M^0/M)$	conversion (%)	$M_n \text{ Th}$ (g/mol)	$M_n(\text{ex})$ (g/mol)	$M_n\text{Th}/$ $M_n(\text{ex})$
0	0	0	0	0	0
30	0,45	36	14400	12000	1,2
60	0,8	55	22000	15000	1,47
90	1,35	74	29600	18500	1,6
120	1,71	82	32800	21500	1,53

TABLEAU 11

20

L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,4. La courbe M_n en fonction de la conversion – figure 4 - indique bien que la polymérisation avec l'alcoxyamine A1 est bien contrôlée. Dans cette figure 4 :

25

- -O- - représente $M_n\text{Th}$

■ représente $M_n(\text{ex})$.

EXEMPLE 2C

Polymérisation avec le composé A2 :

Données : masse de trialcoxyamine A2 : 1 g ;

5 masse de mélange acrylate de butyle/styrène (95/5) : 45 g ;

$M_n(\text{Th}) = 60000 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Les résultats sont reportés dans le tableau 12.

Temps (min)	$\ln(M^\circ/M)$	Conversion (%)	$M_n \text{ Th}$ (g/mol)	$M_n(\text{ex})$ (g/mol)	$M_n \text{ Th}/$ $M_n(\text{ex})$
0	0	0	0	0	0
30	0,55	42	25200	23000	1,1
60	1,1	67	40200	32000	1,26
90	1,6	80	48000	40000	1,2

TABLEAU 12

10 L'indice de polydispersité I_p en fin de polymérisation vaut : 1,4. La courbe M_n en fonction de la conversion – figure 5 – indique bien que la polymérisation avec la trialcoxyamine A2 est bien contrôlée. Dans cette figure 5 :

- -O- - représente $M_n \text{ Th}$

15 ■ représente $M_n \text{ exp.}$

D) OBTENTION DE COPOLYMERE BLOC PS-PABU-PS

EXEMPLE 1D

POLYMERISATION AVEC LE COMPOSE A1 :

20 1° Bloc : polymérisation selon l'exemple 1c.

Données : masse de dialcoxyamine A1 : 1g ;

masse de mélange Acrylate de butyle/styrène (95/5) : 97 g

$M_n(\text{Th}) = 81200 \text{ g/mol}$; $T = 123^\circ\text{C}$

Résultats : Au bout de 2 heures on laisse redescendre la température. On

25 obtient 72 % de conversion ($M_n \text{ Th} = 58500$) pour une M_n de 55300 ($M_n(\text{th})/M_n(\text{exp}) = 1.05$) et un indice de polydispersité

36

$I_p = 1,3$. Le monomère résiduel est évaporé sous pression réduite.

2° Bloc :

On dilue le polymère obtenu dans du styrène (260 g). On élève la
5 température du réacteur à 123° . La polymérisation est alors relancée et on l'arrête au bout de 30 min à 10% de conversion de manière à ce que les blocs de polystyrène aux deux extrémités de chaque chaîne aient une longueur de 6500 g/mol, soit un $M_n(th) = 68400$ g/mol pour le polymère.

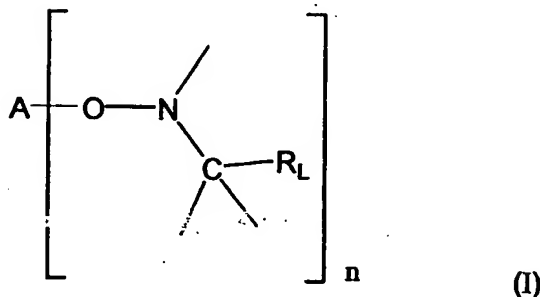
Résultats :

10 $M_n = 73900$ g/mol ($M_n(th)/M_n(exp) = 0,93$), $I_p = 1,7$.

REVENDICATIONS

1. Polyalcoxyamines issues de nitroxydes β -substitués de formule :

5



dans laquelle :

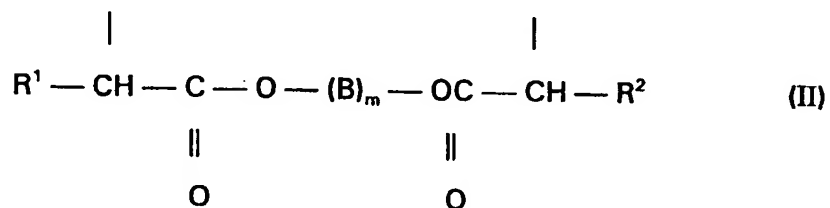
A représente une structure di- ou polyvalente ;

R_L représente un radical monovalent ayant une masse molaire supérieure à 15 et $n \geq 2$.

10

2. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 1, caractérisées en ce que la structure A est choisie parmi les structures ci-après :

15

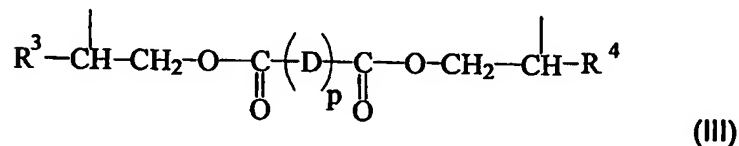


20

dans laquelle R^1 et R^2 ; identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, des radicaux phényle ou thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, un radical comportant une ou

25

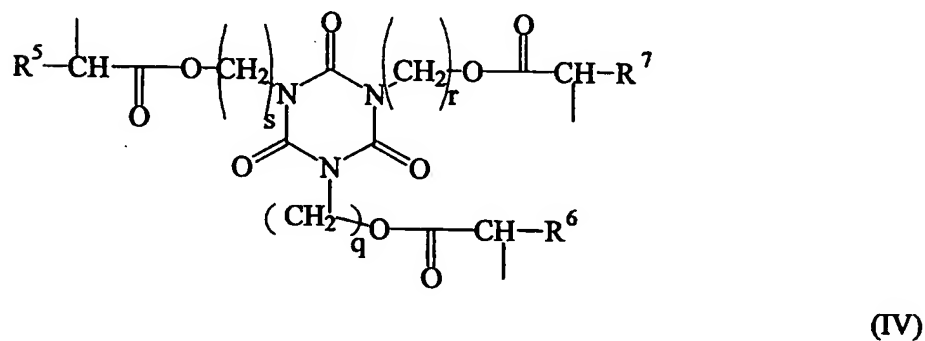
plusieurs insaturations ; B représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; m est un nombre entier allant de 1 à 10 ;



5

dans laquelle R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent des radicaux aryle, pyridyle, furyle, thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; D représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6, un radical phénylène, un radical cycloalkylène ; p allant de 0 à 10 ;

15

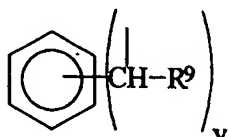


20

- dans laquelle R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que R^1 et R^2 de la formule (II), q, r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5 ;



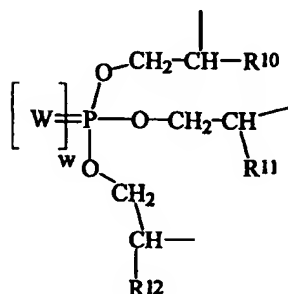
dans laquelle R^8 a la même signification que R^3 et R^4 de la formule (III), t est un nombre entier allant de 1 à 4, u est ≥ 2 et ≤ 6 ;



5

(VI)

dans laquelle R^9 a la même signification que le radical R^8 de la formule (V) et v est ≥ 2 et ≤ 6 ;

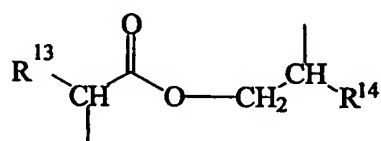


10

(VII)

dans laquelle R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent un radical phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène tel que Cl, Br ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, ; W représente un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium, w est égal à zéro ou 1 ;

15

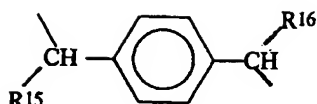


20

(VIII)

dans laquelle R^{13} a la même signification que R^1 de la formule (II), R^{14} a la même signification que R^3 ou R^4 de la formule (III) ;

40



(IX)

5 dans laquelle R^{15} et R^{16} identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un hétéro atome.

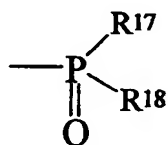
- 10 3. Polyalkoxyamines (I) selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que R_L présente une masse molaire supérieure à 30.
- 15 4. Polyalkoxyamines (I) selon la revendication 3, caractérisées en ce que R_L présente une masse molaire allant de 40 à 450.
- 20 5. Polyalkoxyamines (I) selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les valences restantes de l'atome de carbone porteur de R_L et de l'atome d'azote de la formule (I) sont liées à des radicaux monovalents ou bien sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'un radical bivalent de façon à former un cycle.
- 25 6. Polyalkoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les radicaux monovalents liés à l'atome de carbone porteur de R_L , identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 12, un radical phényle, un radical aralkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 30 7. Polyalkoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que la valence restante à l'azote est liée à un

41

groupelement monovalent $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Z}$ avec Z $-\text{CO}_2\text{alkyle}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$.

8. Polyalcoxyamines (I) selon l'une des revendications 1 à 7,
5 caractérisées en ce que R_L comprend un groupelement phosphoryle.

9. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 8, caractérisées en R_L est représenté par la formule :



10

(X)

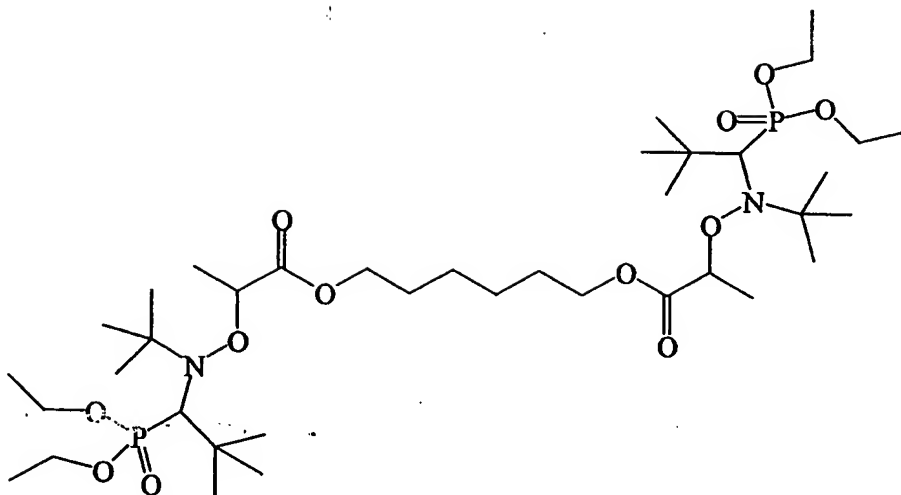
dans laquelle R^{17} et R^{18} , identiques ou différents, sont choisis parmi les halogènes, les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle.

15

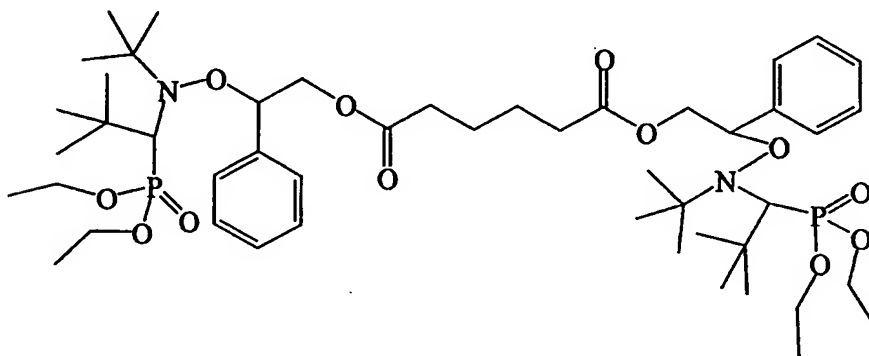
10. Polyalcoxyamines (I) selon la revendication 9, caractérisées en ce que R^{17} et R^{18} comprennent de 1 à 20 atomes de carbone.

11. Polyalcoxyamines (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à
20 10, caractérisées en ce que dans la formule (I) $n=2$ et qu'au moins une des valences restantes de l'atome de carbone portant R_L est liée à un atome d'hydrogène.

12. La polyalcoxyamine de formule :

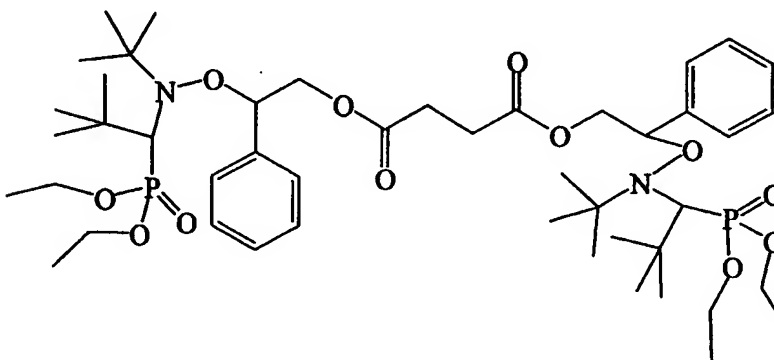


13. La polyalcoxyamine de formule :

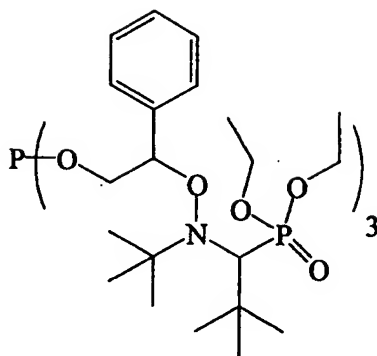


5

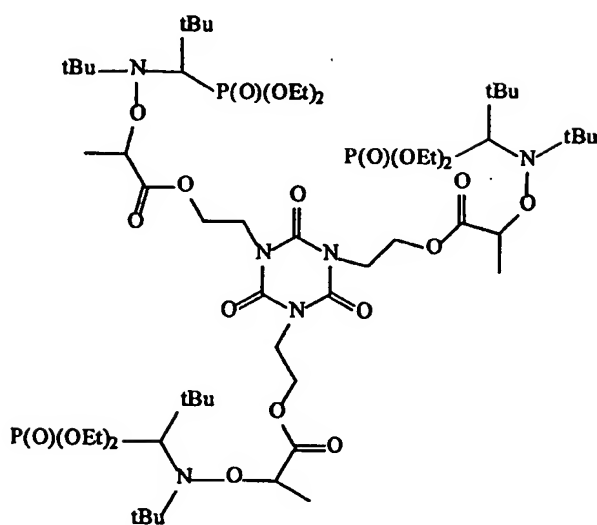
14. La polyalcoxyamine de formule :



15. La polyalcoxyamine de formule :

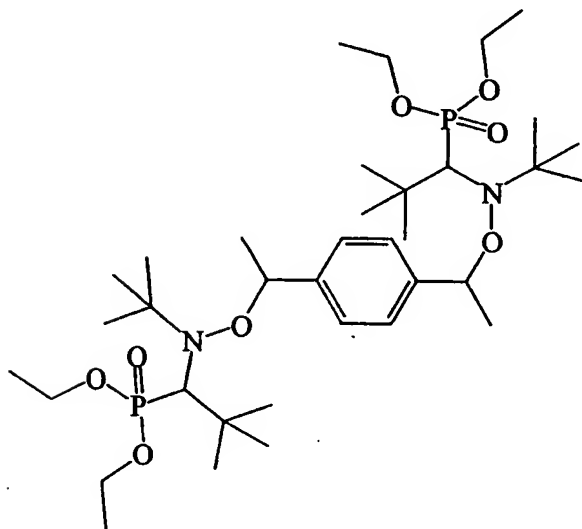


16. La polyalcoxyamine de formule :

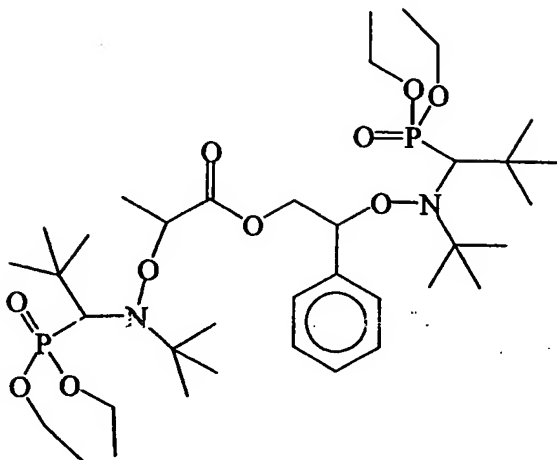


5

17. La polyalcoxyamine de formule :

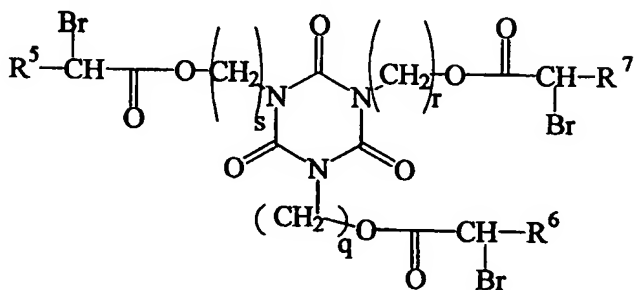


18. La polyalcoxyamine de formule :



5

19. Les composés de formule :



(IVi)

10 dans lesquelles R^6 , R^7 et R^8 , identiques ou différents représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, q , r et s sont des nombres entiers allant de 1 à 5.

15 20. Composé selon la revendication 19, caractérisé en ce que dans la formule (Vi), $R^6 = R^7 = R^8 = \text{CH}_3$ - et $q = r = s = 2$.

21. Utilisation des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comme amorceurs des polymérisations d'au moins un monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, en masse, en solution, en émulsion, en suspension à des températures allant de 50°C à 250°C.
22. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le ou les monomères polymérisés sont des monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou acryliques tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle ou d'aryle, éventuellement fluorés, des acrylamides, l'acrylonitrile.
23. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en masse.
24. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22 caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en solution.
25. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en émulsion.
26. Utilisation selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la polymérisation est effectuée en suspension.
27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée en ce que, en outre on utilise un nitroxyde correspondant ou non à celui dont est issu la polyalcoxyamine (I).

- 28.** Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le rapport molaire nitroxyde/polyalcoxyamine (II) va de 0,01n % à 20n %.
- 29.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 21 à 28, caractérisée en ce que l'on polymérise un mélange de monomères dans des proportions variables.
- 30.** Utilisation selon la revendication 29, caractérisée en ce que le mélange de monomères comprend au moins un acrylate d'alkyle dans une proportion pondérale au plus égales à 99,5 %.
- 31.** Utilisation selon la revendication 30, caractérisée en ce que le mélange de monomères est un mélange d'acrylate d'alkyle et d'une oléfine styrénique avec une teneur pondérale en acrylate d'alkyle comprise entre 88 % et 97 %.
- 32.** Utilisation selon l'une des revendications 30 ou 31, caractérisée en ce que l'acrylate d'alkyle est l'acrylate de butyle.
- 33.** Utilisation des polyalcoxyamines (II) selon l'une quelconque des revendications 21 à 32 pour la synthèse de copolymères bloc séquencés.
- 34.** Utilisation selon la revendication 33, caractérisée en ce que les copolymères bloc séquencés sont obtenus selon un procédé qui consiste à effectuer dans une première étape la polymérisation en présence d'une polyalcoxyamine (II) d'un monomère M1 ou d'un mélange de monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire à une température allant de 50°C à 250°C et, de préférence, allant de

47

70°C à 150°C, puis, dans une seconde étape à laisser la température redescendre, et à évaporer éventuellement le ou les monomères résiduels non réagis ; puis dans une troisième étape à introduire dans le milieu réactionnel précédemment obtenu, un
5 second monomère M2 ou un nouveau mélange de monomères puis à reprendre la polymérisation par simple élévation de la température.

35. Utilisation selon la revendications 34, caractérisée en ce que M1 un acrylate d'alkyl éventuellement fluoré et M2 est une oléfine
10 styrénique.

36. Utilisation selon la revendications 34, caractérisée en ce que M1 est l'acrylate de butyle et M2 est le styrène.

15 37. Polymères ou copolymères obtenus selon l'une quelconque des revendications 21 à 36.